

**FORMATION OF EMULSION/EMULSION POLYMER**

**Patent number:** JP58167605  
**Publication date:** 1983-10-03  
**Inventor:** UORUTAA JIYON HORUNIBURUTSUKU  
**Applicant:** STAUFFER CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **International:** C08F2/24; C08F291/02  
- **European:**  
**Application number:** JP19830039348 19830311  
**Priority number(s):** US19820357017 19820311

**Also published as:**

EP0089086 (A)  
EP0089086 (A)  
DK115883 (L)  
DD208982 (B)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP58167605

Abstract of corresponding document: **EP0089086**

Polymer coagulum formation during emulsion/emulsion polymerization procedures for forming polymeric material containing rubbery and relatively more rigid polymer components is reduced by conducting the polymerization of the rubbery component in two stages. The initial stage involves polymerization of only portion of the monomer charge in a reaction medium containing adequate surfactant so that the resulting polymer particles do not coalesce. The second stage of the polymerization involves addition of the remaining monomer without the addition of additional surfactant to complete polymerization of the rubber polymer product.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—167605

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 291/02  
2/24

識別記号

庁内整理番号  
7167—4 J  
7102—4 J

⑬公開 昭和58年(1983)10月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭エマルジョン / エマルジョン・ポリマーを形成する方法

アメリカ合衆国ニューヨーク12  
550 ニューバロウ・ウエザー・  
オーク・ヒル31

⑮特 願 昭58—39348

⑯出 願 人 ストウファー・ケミカル・カン  
パニー

⑰出 願 昭58(1983)3月11日

優先権主張 ⑱1982年3月11日⑲米国(US)  
⑳357017

アメリカ合衆国コネチカット06  
881ウエストポート(番地なし)

㉑発 明 者 ウォルター・ジョン・ホルニブ  
ルツク

㉒代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エマルジョン / エマルジョン・ポリマーを  
形成する方法

## 2. 特許請求の範囲

1. ゴム状ポリマーを形成するための初期のモノマーの乳化重合、並びにゴム状ポリマー及び相対的により硬質のポリマーを含む高分子材料を形成するための、ゴム状ポリマーの存在における、後期の乳化重合反応を含んでなる、高分子材料を形成する水性エマルジョン / エマルジョン重合反応方法であって、初期の段階が得られるポリマー粒子の融合を防ぐために、一部のモノマー及び有効量の界面活性剤を使用して行なわれ、次の段階がエマルジョン / エマルジョン重合反応の間、低レベルのポリマー凝固に帰着するように追加的な界面活性剤の添加なしにモノマーの残りを使用するという二段階で、ゴム状ポリマーを形成するのに適当なモノマーの乳化重合を行なうことを含んでなる方法。

2. 初期の段階における水 / モノマー重量比が約10～約50までにわたる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. ゴム状ポリマーが約25℃よりも低いT<sub>g</sub>を有する特許請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載の方法。

4. ゴム状ポリマーが架橋される特許請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載の方法。

5. ゴム状ポリマーが架橋されたアクリレート、架橋されたメタアクリレート、又はそれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載の方法。

6. 相対的により硬質のポリマーがスチレン-アクリロニトリルである特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

7. 相対的により硬質のポリマーが架橋されたスチレン-アクリロニトリルであり、ゴム状ポリマーが架橋されたアクリレートである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

8. 初期の段階で使用されるモノマーの一部が

少量のモノマー装填材料である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

本発明は高分子材料を形成する多段階エマルジョン/エマルジョン重合技術における改良に関するものである。

#### 先行技術の説明

初期の乳化重合反応を用いてゴム状の高分子材料を形成し、次いで先に形成されたポリマーが比較的より硬質の高分子材料を形成する1種もしくはそれより多くのモノマーとの反応成分であるその後の乳化重合反応を使用して高分子材料を形成することは先行技術で知られている所である。例えば、A. J. Yu らによる米国特許第3944631号においては、最初架橋されたアクリレートポリマー生成物を形成し、それをスチレン、アクリロニトリル及び架橋モノマーをも含む後の乳化重合反応において反応成分として使用することが提案されている。

(3)

又はその中に含まれるゴム状ポリマー生成物のいずれかが相対的により硬質のポリマーを形成する追加的なモノマーとの後の乳化重合反応における成分として使用される水性の多段階プロセスを言及する意図のものである。

ある種のそのようなエマルジョン/エマルジョン重合反応は相対的により硬質のポリマーを形成するのに適したモノマー装填材料との後の乳化重合反応において反応成分として使用されるゴム状のアクリレートポリマー生成物を形成するのに適したモノマーの初期の重合を包含する。例えば A. J. Yu による米国特許第3,944,631号において、初期の乳化重合反応は25℃よりも低いT<sub>g</sub>を有するゴム状架橋ポリマーを形成することができるアクリレートモノマーを含みつつ行なわれ、次いでスチレン、アクリロニトリル、及び架橋モノマーが先に形成された架橋ゴム状ポリマーの存在で重合される第二の乳化重合方法が行なわれる。得られる架橋アクリレート/架橋スチレン-アクリロニトリル共重合体は架橋剤の不存在でステレ

(5)

最近、1981年7月13日出願の係属中の米国出願番号第282,630号において、そのようなエマルジョン/エマルジョン重合プロセスにおける望ましくないポリマーフロキュレーションはホモゲナイザーの使用によってモノマー反応体を反応の初期の乳化重合部分に分散させることによって減少することができるということが提案された。

#### 本発明の要旨

本発明は、初期の段階が得られる粒子が融合しないように適当な界面活性剤の保護でもって一部のモノマー装填材料を使用して行なわれ、次の段階が追加的な界面活性剤の添加なしにモノマー装填材料を使用するという2つの段階でゴム状ポリマーを形成するのに適したモノマーの乳化重合が行なわれる多段階エマルジョン/エマルジョン重合プロセスである。

#### 本発明の好ましい実施態様の説明

ここで使用される術語「エマルジョン/エマルジョン重合」は乳化重合反応がポリマーラテックスを形成するために使用され、かつラテックス

(4)

ンとアクリロニトリルの後の重合の間反応成分として使用される。

前記型の通常のプロセスにおいては、アクリレートの重合は慣習的に約10重量%～約50重量%のC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>アルキルアクリレート、C<sub>8</sub>～C<sub>22</sub>アルキルメタアクリレートもしくはそれらの混合物；約0.2重量%～2.0重量%の適当な乳化剤；約0.05重量%～5重量%のポリエチレン系不飽和架橋剤；及びモノマーの重量に対して約0.2重量%～約2.0重量%の水溶性フリーラジカルもしくはレドックス開始剤；を含む水性エマルジョンを含んでなる反応媒体を用いて行なわれている。その重合は40°～95℃で0.5～8時間の間行なわれる。

次の段階は以前の段階からの架橋されたアクリルゴムの存在でかつ架橋剤、乳化剤、及び先に記載した開始剤の種類と量の存在におけるスチレンとアクリロニトリル（例えば、50/50～85/15の重量比で）の乳化重合である。

本発明は一段階よりむしろある規定条件下での

(6)

二段階においてゴム状成分を形成するのに適したモノマーの重合を成し遂げることを包含する。初期の段階においてはモノマー装填材料の一部のみ（例えば、少量、例えば20～25%より少ない量、のみ）が得られる粒子が融合しないように適当な界面活性剤の保護の存在で重合される。次の段階は追加的な界面活性剤の添加なしでモノマーの残りを使用する。

本発明のプロセスにおいて、ゴム状ポリマーを形成するのに適当なモノマーの初期段階の重合はそれ故に通常一段階重合において使用されるよりもより高い水とモノマーの重量比で行なわれる。例えば、その水/モノマー重量比は約5の通常の値に比較して約10～50まで変えることができる。この初期の段階において、モノマー/界面活性剤比は、約50の通常の値に比較して、粒子の非融合を保証するために約50～約100まで変化することができ、そしてモノマー/開始剤の重量比は約150～約300（通常の重合の場合と実質的に同じである）まで変えることができる。

(7)

成 分	量
ブチル アクリレート モノマー	5.046 Kg
ブチレン グリコール ジアクリレート 架橋剤	12.8 gm
ステアリアルアルコール	70 gm
重亜硫酸ナトリウム開始剤	6 gm
ラウリル硫酸ナトリウム乳化剤溶液 (商標 SIPEX UB) - 30Wt% 水溶液	23.5 gm
モノデシルスルホコハク酸ニナトリウム 乳化剤溶液(商標 AEROSOL A-268) - 50Wt% 水溶液	60.5 gm
脱イオン水	7.57 L

次いで反応媒体に真空を適用し、その混合物をTEKMARのホモジナイザー装置を通して約2-1/2分間均質化した。それから17.03Lの脱イオン水を添加してホモジナイザーを水で洗い流した。反応器を窒素を用いて空気をバージし、反応器の圧力を窒素で0.703Kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ）まで上げ、その内容物を54.4℃まで加熱し、その温度で100mlの脱イオン水中10gmの過硫酸アンモニウム開始剤を添加した。そのバッチ温度をジャケット温

(9)

ゴム状モノマーの重合の第二段階の間の水/モノマー重量比は約4～約6まで変えることができ、モノマーと界面活性剤の重量比は約250～約500までであってよく、そしてモノマーと開始剤の重量比は約250～450までであってよい。

ゴム状ポリマーを形成するための前記二段階重合方法からの生成物はそれからゴム状/硬質共重合体を形成するエマルジョン/エマルジョン重合方法において形成された凝塊が減少するように、比較的より硬質のポリマー、例えばステレン-アクリロニトリル、の後の乳化重合において使用される。

本発明を以下の例によって説明する。

#### 比較例 1

この例はすべてのアクリルモノマーが架橋ポリ（ブチルアクリレート）-架橋ポリ（ステレン-アクリロニトリル）共重合体の形成において一段階で反応した時に得られた結果を説明する。

200 rpm の反応器攪拌機で、次の成分を反応器に添加した：

(8)

度が54.4℃まで上昇した後1時間まで、反応器ジャケットを冷却することによって54.4℃に保持した。その時点で次の成分を添加した：

成 分	量
ステレン モノマー	1.247 Kg
アクリロニトリル モノマー	0.453 Kg
ジビニル ベンゼン 架橋剤	17.8 gm
脱イオン水	1.361 Kg

そのバッチ温度を54.4℃に保持した。ジャケット温度が再び54.4℃まで上昇して2時間後、反応器を冷却せしめた。それをガス抜きし、得られた生成物（6.171Kgのポリマーを含む31.326のラテックス）を回収した。反応器の内表面はその内部表面上の媒体に比して砕けやすいかすんだポリマーの付着層を示した。その望ましくないポリマー-フロキュレーションの量は396.89 gmであった。

#### 比較例 2

この例は前記例において示された同じ方法を使用して同じ種類の生成物を形成する。

(10)

液体面間の砕けやすいゴム状の付着層が反応器の内表面上に注目された。生成物の重量は5.657 Kgの樹脂を含む28.716 Kgのラテックスであった。発生したポリマーフロキュレーションの量は約652.04 gmであった。

### 比較例 3

この例は次のことを除いて2つの前記例に示された同じ方法を使用し、同じ種類の生成物を形成する：

アクリレートの重合段階において、ステアリアルアルコールの量は70 gmではなく85 gmであり、重亜硫酸ナトリウムは6 gmではなく2 gmで存在し、ラウリル硫酸ナトリウム乳化剤溶液（30 wt % 活性）は23.5 gmではなく30 gmで存在し、そしてモノデシルスルホコハク酸ニナトリウム乳化剤溶液の量（5.0 wt % 水溶液）の量は60.5 gmではなく65 gmで存在した。

生成物の収量は5.966 Kgの樹脂を含む28.545 Kgのラテックスであり、ポリマー凝集物の量は約595.34 gmであった。

(11)

ジャケット温度を54.4℃まで上げて1時間後、次の成分を添加した：

成 分	量
脱イオン水	1.63 Kg
ブチルアクリレートモノマー	5.44 Kg
ブチレン グリコール ジアクリレート 架橋剤	13.7 g

それから100mlの脱イオン水中12 gの過硫酸アンモニウムを、次いで2.4 gの過硫酸カリウムを添加した。バッチの温度を反応ジャケットを冷却することによって54.4℃に保持した。ジャケット温度を54.4℃に上げて1時間後次のものを添加した。

成 分	量
スチレンモノマー	1.68 Kg
アクリロニトリルモノマー	0.590 Kg
ジビニルベンゼン架橋剤	2.43 g
脱イオン水	1.63 Kg

重合温度を反応器ジャケットを冷却することによって54.4℃に保持した。ジャケット温度が54.4

(13)

### 例 4

これは、本発明の方法を説明する。

約200 rpmの撹拌をしながら、3293 mlの脱イオン水と次の成分を反応器に装填した：

成 分	量
亜硫酸水素ナトリウム開始剤	2.4 g
ラウリル硫酸ナトリウム、乳化剤溶液 (30 wt % 活性)	10.4 g
スルホコハク酸モノデシルニナトリウム 乳化剤溶液 (5.0 wt % 活性)	24.4 g

前記のものの添加の後、次のものを添加した：

成 分	量
ブチル アクリレート モノマー	1.27 Kg
ブチレン グリコール ジアクリレート 架橋剤	3.5 g

反応器を密塞で排気充填し、反応器圧力を0.703 Kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ）まで上げ、そしてその反応器を54.4℃まで加熱した。この時点で100mlの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸アンモニウムを添加した。バッチの温度を反応器のジャケットを冷却することによって54.4℃に保持した。

(12)

℃まで上って2時間後、100mlの脱イオン水中の1.8 gのアスコルビン酸を添加した。その反応混合物をさらに1/2時間混合し、冷却し、反応器をガス抜きし、生成物を回収した（8.407 Kgの樹脂を含む44.719 Kgのラテックス）。望ましくないポリマー凝集物の量はほんの約1.5 gであった。

### 例 5

これは本発明の方法のもう一つの実施態様を説明する。約200 rpmで撹拌しながら、27.63 Kgの脱イオン水及び次の成分を反応器に装填した：

成 分	量
亜硫酸水素ナトリウム	2.0 g
ラウリル硫酸ナトリウム乳化剤溶液	10.2 g
スルホコハク酸モノデシルニナトリウム 乳化剤溶液	21.4 g

前記のものの添加後、次のものを添加した：

成 分	量
ブチルアクリレートモノマー	10.49 Kg
ブチレン グリコール ジアクリレート 架橋剤	2.9 g

(14)

反応器を窒素で排気充填し、反応器圧力を0.703 Kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ)まで上昇させ、重合温度は反応器ジャケットを冷却することによって54.4℃に保持した。この時点で100mlの脱イオン水中の2.0gの過硫酸アンモニウムを添加した。

ジャケット温度が54.4℃に上昇して1時間後、次の成分を添加した：

成 分	量
脱イオン水	1.36 Kg
ブチル アクリレート モノマー	4.54 Kg
ブチレン グリコール ジアクリレート 架橋剤	11.5 g

それから100mlの脱イオン水中10gの過硫酸アンモニウムを、次いで2.0gの過硫酸カリウムを添加した。バッチ温度はジャケットを冷却することによって54.4℃に保持した。ジャケット温度が54.4℃に上昇した後、次の成分を添加した：

成 分	量
スチレンモノマー	1.42 Kg
アクリロニトリルモノマー	0.51 Kg

(15)

説明している。要求される保護の範囲は次のフレームの中で示されている。

特許出願人

ストウファー ケミカル カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
 弁理士 西 館 和 之  
 弁理士 内 田 幸 男  
 弁理士 山 口 昭 之

ジビニルベンゼン 架橋剤 20.0 g

脱イオン水 1.36 Kg

ジャケット温度が54.4℃に達し、次いで冷却して2時間後、100mlの脱イオン水中1.3gのアスコルビン酸を添加した。その反応混合物をさらに1/2時間の間混合し、冷却し、反応器をガス抜きし、生成物を回収した(7.256Kgの樹脂を含む37.598Kgのラテックス)。

ポリマーフロキュレーションの量は28.35gより少なかった。ポリマーの碎けやすいかすんだ付着層が反応器の内表面上に注目された。

例 6

これは本発明の方法のまたもう一つの実施態様を説明する。例4に記載した方法を繰り返した。生成物は8.549Kgの樹脂を含む45.718Kgのラテックスであった。

ポリマー凝集物の量は約28.35gより少なかった。ポリマーの碎けやすい小はん点をつけた付着層が反応器の内表面上に注目された。

前記例は本発明のある好ましい実施態様を単に

(16)